



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08053661 A

(43) Date of publication of application: 27.02.96

(51) Int. Cl C09J183/07
C09J183/04
C09J183/05

(21) Application number: 07152313

(22) Date of filing: 26.05.95

(30) Priority: 06.06.94 JP 06147050

(71) Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD

FUJIKI HIRONAO
SHIYUDOU SHIGEKI
TAKAHASHI TOSHIAKI
HARA HIROYASU
MIYAO TAKESHI

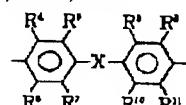
(54) SILICONE ADHESIVE COMPOSITION

(D)

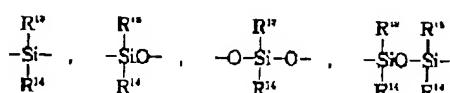
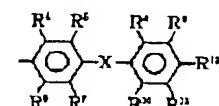
(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1996 JPO

PURPOSE: To obtain a silicone adhesive composition excellent in adherence to an organic resin and releasability from a molding die by incorporating a specified organohydrogenpolysiloxane into a silicone rubber composition.



CONSTITUTION: 100 pts.wt. diorganopolysiloxane (A) is mixed with 0-20 pts.wt. organohydrogenpolysiloxane (B), 0.01-30 pts.wt. compound (C) selected from an organohydrogenpolysiloxane (a) represented by the formula $Q_d R^{3e} H_x SiZ_{(4-d-e-f)/2}$ (wherein Q is a monovalent organic group having at least one aromatic ring; R³ is a monovalent hydrocarbon group; Z is a group selected from an oxygen atom and a divalent hydrocarbon group; and 0 < d < 22, 0 < e and 0 < f < 21, provided that d + e + f ≥ 23.0) and a compound (b) having at least one hydrogen atom bound to a silicon atom and a group represented by formula I or II (wherein R⁴ to R¹² are each H, halogen, a monovalent hydrocarbon group or alkoxy; X is a group of formula III; and R¹³ and R¹⁴ are each a monovalent hydrocarbon group), and a platinum (compound) catalyst



特開平8-53661

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl.⁶
 C 09 J 183/07
 183/04
 183/05

識別記号 庁内整理番号
 J G H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平7-152313

(22)出願日 平成7年(1995)5月26日

(31)優先権主張番号 特願平6-147050

(32)優先日 平6(1994)6月6日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号(72)発明者 藤木 弘直
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内(72)発明者 首藤 重揮
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

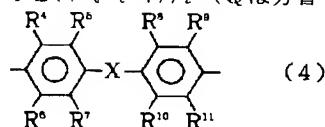
最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコーン接着剤組成物

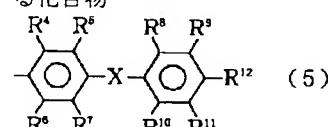
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 有機樹脂との接着性に優れ、しかも成形金型等のシリコーンゴム成形枠からの剥離性に優れた硬化物を与えるシリコーン接着剤組成物を得る。

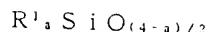
【構成】 ジオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジエンポリシロキサン、白金又は白金系化合物を配合してなるシリコーン接着剤組成物に、下記化合物から選択される化合物を配合する。

(a) 一般式 $Q_d R^3 e H f S i Z^{(4-d-e-1)/2}$ (Qは芳香*〔R⁴～R¹²はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、一価炭化水素基、又はアルコキシ基であり、XはS i含有*環を1個以上有する一価の有機基、R³は一価炭化水素基、Zは酸素原子又は二価炭化水素基から選ばれる基であり、少なくとも一つが酸素原子である。d、e、fは $0 < d \leq 2$ 、 $0 \leq e$ 、 $0 < f \leq 1$ 、 $d + e + f \leq 3$ 。0。)で示されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン

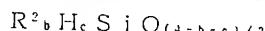
(b) 一分子中に少なくとも1個の珪素原子に結合した水素原子を有し、(4)又は(5)で示される基を有する化合物

量、R¹⁴は炭化水素基。〕

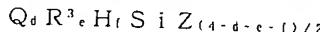
【特許請求の範囲】



(但し、式中 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 a は $1 \leq a \leq 2$ 。205 の正数である。) で示され、一分子中に脂肪族不飽和基を少なくとも 2 個有する 25°C における粘度が 1.0 ~ 1.0、※



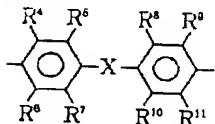
(但し、式中 R^2 は同一又は異種の非置換又は置換の一価飽和炭化水素基であり、 b 、 c はそれぞれ 0 、 $8 < b < 2$ 、 2 、 $0.002 \leq c \leq 1.0$ 、 $0.802 < b + c \leq 3.0$ を満たす正数である。) で示され、一分子中に少なくとも 3 個の珪素原子に結合した水素原子を有す★



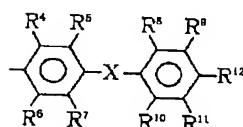
(但し、式中 Q は芳香環を 1 個以上有する一価の有機基、 R^3 は非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 Z は酸素原子又は二価炭化水素基から選ばれる基であり、少なくとも一つが酸素原子である。 d 、 e 、 f はそれぞれ $0 < d \leq 2$ 、 $0 \leq e$ 、 $0 < f \leq 1$ 、 $d + e + f \leq 3$ 。0 を満たす正数である。) で示され、一分子中に少なくとも 2 個の珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ珪素原子に結合した一価有機基のうち芳香環を有する一価有機基の含有量が 1.2 モル% 以上であるオルガノハイドロジエンポリシリコンキサン

(b) 一分子中に少なくとも 1 個の珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ下記一般式 (4) 又は (5) で示される基を有する化合物

【化 1】



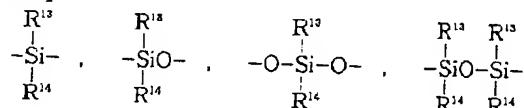
(4)



(5)

(但し、式中 R^4 ~ R^{12} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、又はアルコキシ基であり、 X は下記の基から選ばれる基である。

【化 2】



(R^{13} 、 R^{14} はそれぞれ置換又は非置換の一価炭化水素基である。) 及び、

(4) 白金又は白金系化合物を触媒量配合してなることを特徴とするシリコーン接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機樹脂との接着性に 50

* * 【請求項 1】 (1) 下記一般式 (1)

(1)

※0.00, 0.00 センチポイズであるジオルガノポリシリコンを 1.00 重量部、

(2) 下記一般式 (2)

(2)

★るオルガノハイドロジエンポリシリコンを 0 ~ 2.0 重量部、

(3) 下記 (a) 及び (b) から選択される化合物を 0.01 ~ 3.0 重量部、(a) 下記一般式 (3)

(3)

優れ、かつ成形金型等のシリコーンゴム成形枠からの剥離性に優れた硬化物を与えるシリコーン接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、付加硬化型シリコーンゴムと有機樹脂とを接着させる方法は数多く提案され、成形樹脂表面にプライマーを塗布し、その上から未硬化のシリコーンゴム組成物を塗布・硬化させて接着させる方法、自己接着性シリコーンゴム材料を成形樹脂の上から硬化させる方法などが代表的であり、とりわけ自己接着性シリコーンゴム組成物については、その接着成分についての提案が数多い。

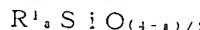
【0003】 更に、他の接着方法として、オレフィン樹脂等の有機樹脂に珪素原子に直結した水素原子を 3.0 モル% 以上含有するオルガノポリシリコンを添加し、これを付加硬化型シリコーンゴムと接着させる方法 (特公平 2-34311 号公報記載)、有機樹脂とシリコーンゴムとを物理的な嵌合法により一体化させる方法 (特公昭 63-45292 号公報記載)、脂肪族不飽和基と珪素原子に結合した加水分解性基とを有する化合物をグラフトしたオレフィン樹脂にシリコーンゴムを接着一体化させる方法 (特開昭 63-183843 号公報記載) 等が提案されている。

【0004】 しかしながら、プライマーを用いて接着させる方法は、いったん成形した樹脂成形物を金型等から取り出してプライマーを塗布しなければならず、手間がかかるという欠点があった。また、シリコーンゴム自己接着剤を成形樹脂に塗布して硬化させる方法は、金型で成形する際に上記シリコーンゴム自身が金型に接着してしまうという大きい難点があった。

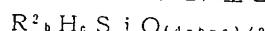
【0005】 更に、上記した提案の中でハイドロジエンポリシリコンをオレフィン樹脂等の有機樹脂に添加する方法は、シリコンの添加により樹脂自体の特性が変化し、本来の特性が損なわれてしまう場合があり、物理的な嵌合により一体化させる方法は、物理的な力により嵌合が外れる恐れがあった。また、脂肪族不飽和基と珪素原子に結合した加水分解性基とを有する化合物とをグラ

フトしたオレフィン樹脂を用いる方法は、付加硬化型シリコーンゴムを一体化させるのにプライマーが必要であり、面倒かつ経済的に不利であるという難点を有していた。

【0006】一方、近年、シリコーンゴムは耐候性、耐熱性、清潔さ、ゴム弾性等の種々の特性に優れていることから、有機樹脂とシリコーンゴムとを短時間の硬化条件で一体成形させるという需要は高まっている。このような状況下、短時間での硬化及びシール剤としての特性を考慮すると付加硬化型シリコーンゴムが最適である。しかし、上述したように従来の方法は、いずれも付*



(但し、式中 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 a は $1, 8 \leq a \leq 2, 205$ の正数である。) で示され、一分子中に脂肪族不飽和基を少※

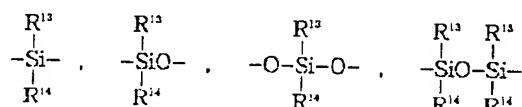


(但し、式中 R^2 は同一又は異種の非置換又は置換の一価飽和炭化水素基であり、 b, c はそれぞれ $0, 8 < b < 2, 2, 0, 002 \leq c \leq 1, 0, 0, 802 < b + c \leq 3, 0$ を満たす正数である。) で示され、一分子中★20



(但し、式中 Q は芳香環を 1 個以上有する一価の有機基、 R^3 は非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 Z は酸素原子又は二価炭化水素基から選ばれる基であり、少なくとも一つが酸素原子である。 d, e, f はそれぞれ $0 < d \leq 2, 0 \leq e, 0 < f \leq 1, d + e + f \leq 3, 0$ を満たす正数である。) で示され、一分子中に少なくとも 2 個の珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ珪素原子に結合した一価有機基のうち芳香環を有する一価有機基の含有量が 12 モル%以上であるオルガノハイドロジエンポリシロキサン及び (b) 一分子中に少なくとも 1 個の珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ下記一般式 (4) 又は (5) で示される基を有する化合物から選択される化合物 0.01 ~ 30 重量部を配合することにより、短時間の硬化条件で速やかに硬化して ABS 樹脂等の有機樹脂と十分に接着し得る上、成形金型等のシリコーンゴム成形枠から十分な実用性を持って剥離し得る硬化物を与える付加硬化型のシリコーン接着剤組成物が得られること、それ故、この組成物を用いることに☆

〔但し、式中 $R^4 \sim R^{12}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、又はアルコキシ基であり、 X は下記の基から選ばれる基である。〕



(R^{13}, R^{14} はそれぞれ置換又は非置換の一価炭化水素基である。))

【0011】従って、本発明は、

(1) 上記一般式 (1) で示され、一分子中に脂肪族不 50

* 加硬化型シリコーンゴムと有機樹脂とを満足に接着させる方法とは言い難いものであった。

【0007】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、上記した各種の問題点がなく、有機樹脂との接着性に優れ、しかも成形金型等のシリコーンゴム成形枠からの剥離性に優れた硬化物を与えるシリコーン接着剤組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式 (1)

(1)

※なくとも 2 個有する 25℃における粘度が 10 ~ 10, 000, 000 センチポイズであるジオルガノポリシリコンを 100 重量部と、下記一般式 (2)

(2)

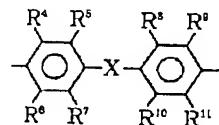
★に少なくとも 3 個の珪素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジエンポリシリコンを 0 ~ 20 重量部と、白金又は白金化合物とを含有する付加硬化型のシリコーンゴム組成物に対し、(a) 下記一般式 (3)

(3)

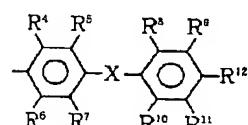
☆より、プライマーを使用することなく簡単な操作で経済的に有利に、しかも有機樹脂の本来の特性を維持して付加硬化型シリコーンゴム組成物と有機樹脂とを満足に接着させ得ることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】

【化3】



(4)



(5)

【0010】

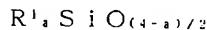
【化4】

飽和基を少なくとも 2 個有する 25℃における粘度が 10 ~ 10, 000, 000 cP であるジオルガノポリシリ

ロキサンを100重量部。

(2) 上記一般式(2)で示され、一分子中に少なくとも3個の珪素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンを0~20重量部。

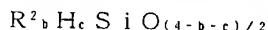
(3) (a) 上記一般式(3)で示され、一分子中に少なくとも2個の珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ分子中の珪素原子に結合した一価有機基のうち芳香環を有する一価有機基の含有量が12モル%以上であるオルガノハイドロジエンポリシロキサン、及び(b)一分*



(但し、式中 R^1 は同一又は異種の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 a は $1.8 \leq a \leq 2.205$ の正数である。)で示され、一分子中に脂肪族不飽和基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサンであり、この成分は通常付加硬化型シリコーンゴムの主原料として使用されている公知のオルガノポリシロキサンである。

【0013】ここで、上記式中 R^1 としては、好ましくは炭素数2~8のビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等の脂肪族不飽和基、好ましくは炭素数1~10のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基など、及びこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子等で置換した3,3,3-トリフルオロブロピル基、クロロメチル基などが挙げられる。なお、各置換基 R^1 は異なっていても同一であってもよい。

【0014】上記式(1)のオルガノポリシロキサンは、脂肪族不飽和基を少なくとも2個有していることが必要であり、脂肪族不飽和基としては、特にビニル基、アリル基等のアルケニル基が好適であり、その他の置換基としては、特にメチル基、フェニル基が望ましい。なお、 R^1 中の脂肪族不飽和基の含有量は、置換基 R^1 全体※



(但し、式中 R^2 は同一又は異種の非置換又は置換の一価飽和炭化水素基であり、 b 、 c はそれぞれ $0.8 < b < 2.2$ 、 $0.002 \leq c \leq 1.0$ 、 $0.802 < b + c \leq 3.0$ を満たす正数である。)で示され、一分子中に少なくとも3個の珪素原子に結合した水素原子を有するものである。

【0017】ここで、上記式(2)中の R^2 は、同一又は異種の非置換又は置換の一価飽和炭化水素基であり、具体的には上記式(1)中の R^1 におけるアルキル基、置換アルキル基と同様の基が例示される。また、 b 、 c は上記の通りの正数であるが、より好ましくは $1 \leq b \leq 2$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.5$ 、 $1 < b + c \leq 2.5$ を満たす正数である。

【0018】上記式(2)のオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、その分子構造に特に制限はなく、直鎖

*子中に少なくとも1個の珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ上記一般式(4)又は(5)で示される基を有する化合物から選ばれる化合物を0.01~30重量部。

(4) 白金又は白金系化合物を触媒量配合してなることを特徴とするシリコーン接着剤組成物を提供する。

【0012】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明のシリコーン接着剤組成物の第一成分は、下記一般式(1)

(1)

※の $0.001 \sim 20$ モル%、特に $0.025 \sim 5$ モル%であることが好ましい。また、この脂肪族不飽和基は分子鎖末端の珪素原子に結合したものでも分子鎖途中の珪素原子に結合したものであってもよい。また、 a は上記の通り $1.8 \leq a \leq 2.205$ の正数であり、より好ましくは $1.9 \leq a \leq 2.2$ である。

【0015】上記式(1)のオルガノポリシロキサンは、直鎖状であっても $R^1 SiO_{3/2}$ 単位又は $SiO_{4/2}$ 単位を含んだ分枝状であってもよいが、基本的には直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが好ましく、平均重合度が $100 \sim 10,000$ 、特に $200 \sim 5,000$ の範囲であることが好ましく、また、 $25^\circ C$ における粘度が $100 \sim 10,000,000 \text{ cP}$ 、好ましくは $600 \sim 200,000 \text{ cP}$ の範囲であることが必要である。

【0016】このようなジオルガノポリシロキサンは、公知の方法により製造することができ、例えばオルガノシクロポリシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリ又は酸触媒の存在下に平衡化重合反応を行うことにより得ることができる。次いで、必要に応じて使用される第2成分としてのオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、架橋剤として作用するもので、下記平均組成式(2)

(2)

状、分枝鎖状、環状構造、三次元網状構造等の各種のものが使用可能であるが、平均重合度が300以下、また、 $25^\circ C$ における粘度が $0.5 \sim 5,000 \text{ cP}$ 、特に $1 \sim 3,000 \text{ cP}$ の範囲であることが好ましい。

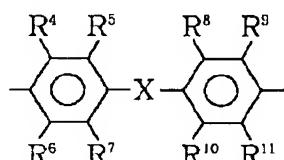
【0019】このような上記式(2)のオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、公知の方法により製造することができ、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン及び $1,3,5,7$ -テトラメチルシクロテトラシロキサンから選ばれる化合物と末端基となり得るヘキサメチルジシロキサン又は $1,1,3,3$ -テトラメチルジシロキサン単位を含む化合物とを硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に $-10 \sim +40^\circ C$ 程度の温度で平衡化させることにより容易に得ができる。

【0020】上記式(2)のオルガノハイドロジエンボ

リシロキサンの配合量は、第一成分のジオルガノポリシリコサン100部（重量部、以下同様）に対して0～20部とすることが好ましく、より好ましくは0.1～1*



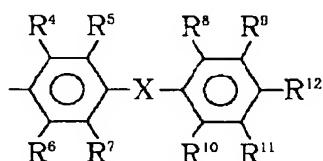
（但し、式中Qは芳香環を1個以上有する一価の有機基、R³は非置換又は置換の一価炭化水素基であり、Zは酸素原子又は二価炭化水素基から選ばれる基であり、少なくとも一つが酸素原子である。d、e、fはそれぞれ0<d≤2、0≤e、0<f≤1、d+e+f≤3。0を満たす正数である。）で示され、一分子中に少なくとも2個の珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ珪素原子に結合した一価有機基のうち芳香環を有する一価有機基の含有量が12モル%以上であるオルガノハイド※



(3)

* 0部である。

【0021】本発明では、第三成分として、（a）下記一般式（3）



(4)

(5)

※ロジエンポリシリコサン、及び（b）一分子中に少なくとも1個の珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ下記一般式（4）又は（5）で示される基を有する化合物から選ばれるものを配合する。この第三成分を添加することにより、本発明組成物をABS樹脂等の有機樹脂に

満足に接着させることができると共に、金属型から容易に脱離し得る性能を付与することが可能である。

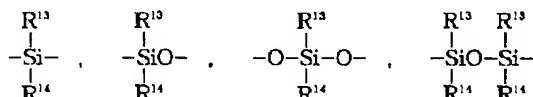
【0022】

【化5】

【0023】

★ ★ 【化6】

（但し、式中R⁴～R¹²はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、又はアルコキシ基であり、Xは下記の基から選ばれる基である。）



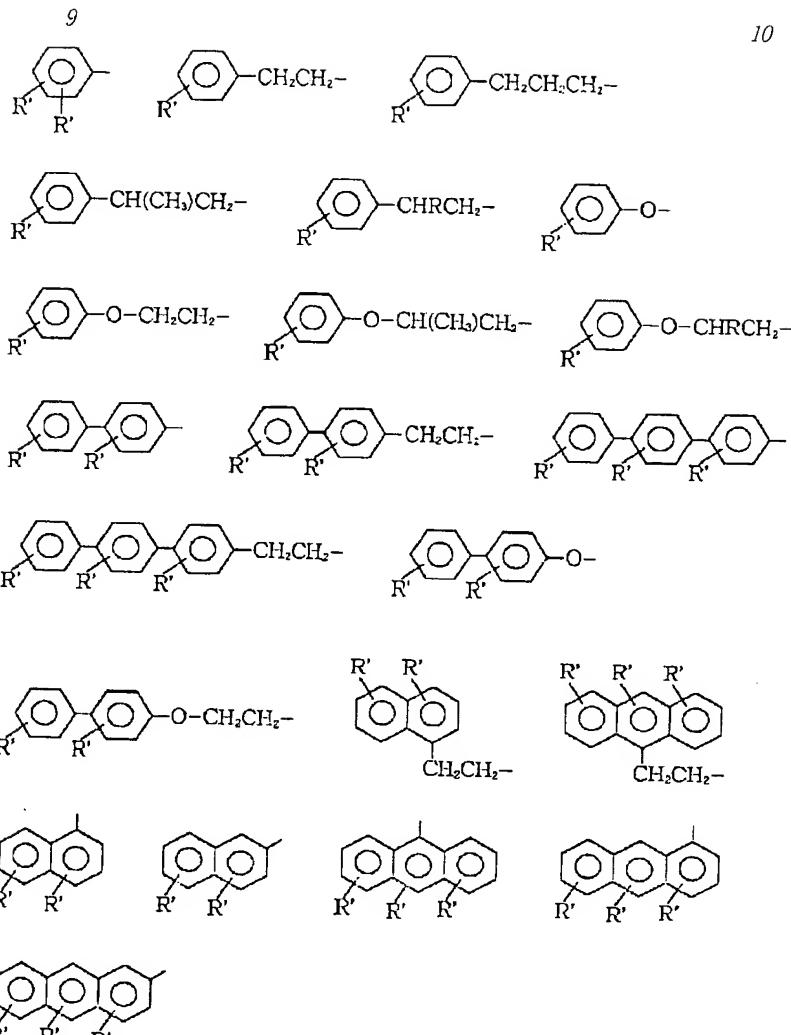
（R¹³、R¹⁴はそれぞれ置換又は非置換の一価炭化水素基である。）】

【0024】上記式（3）において、Qは芳香環を1個以上、好ましくは1～3個有する一価の有機基である。Qで示される一価有機基において芳香環が3個を超えると、シリコサンとの相溶性が全くなったり、生成物が固化する場合には接着性に寄与しなくなる場合があ

る。置換基Qとして具体的には、下記の基を例示することができます。

【0025】

【化7】



(但し、Rは前記したR¹と同様の置換又は非置換の一価炭化水素基、R'は水素原子又は前記R¹と同様の置換又は非置換の一価炭化水素基である。)

【0026】また、式(3)中のR³は非置換又は置換一価炭化水素基、特には芳香族炭化水素基を除く非置換又は置換の一価脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数2~8のビニル基、アリル基、プロペニル基、ブチニル基等の脂肪族不飽和基、好ましくは炭素数1~10のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、これらの基の一部又は全部の水素原子をハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、C₄F₉CH₂CH₂-、C₈F₁₇CH₂CH₂-等が挙げられる。また、Zは酸素原子又は二価炭化水素基から選ばれる基であり、そのうち少なくとも一つは酸素原子である。この二価炭化水素基としては炭素数2~8のものが好適に使用され、例えばエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、メチルエチレン基等のアルキレン基などが例示される。d、e、fはそれぞれ0 < d ≤ 2、0 ≤ e、0 < f ≤ 1、d + e + f ≤ 3、0を満たす正数である。

【0027】上記式(3)のオルガノハイドロジェンポ

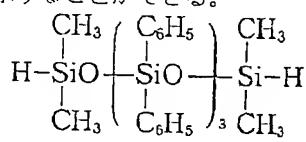
リシロキサンは、一分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上の珪素原子に直接結合した水素原子を有することが必要であると共に、分子中の珪素原子に結合した一価有機基のうち芳香環を有する一価有機基の含有量が12モル%以上、好ましくは15~80モル%、より好ましくは20~60モル%であることが必要である。この含有量が12モル%に満たないと満足な接着性を得ることができない。

【0028】なお、本発明組成物に第二成分として的一般式(2)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが配合されない場合には、第三成分としての上記式(3)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン(a)並びに後述する一般式(4)又は(5)で示される基を有する化合物(b)のそれぞれにおいて一分子中の珪素原子に結合した水素原子の数は、第一成分における一分子中の脂肪族不飽和基の数との合計が5以上となるように適宜選択されるものである。

【0029】上記式(3)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、その分子構造に特に制限はなく、線状、環状、分枝状等各種の構造のものが使用可能であるが、25℃における粘度は1~1,000,000 cPの範囲であることが好適である。

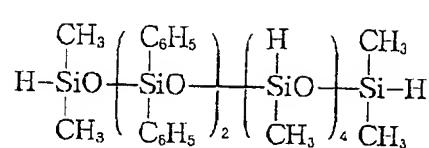
11

【0030】この式(3)のオルガノハイドロジエンポリシロキサンとしては、これに限定されるものではないが、下記のものを例示することができる。

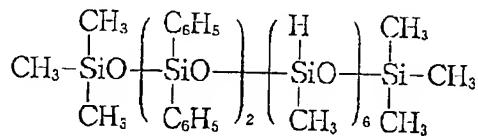


* 【0031】

【化8】

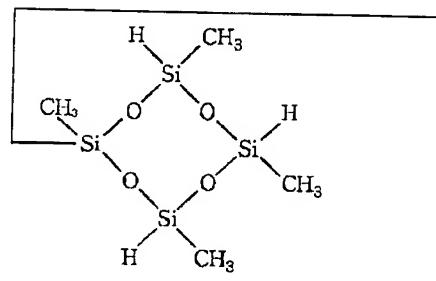
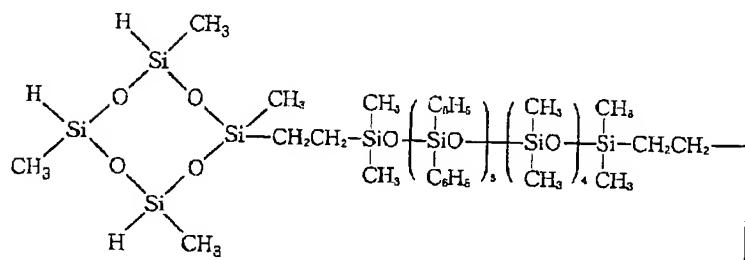
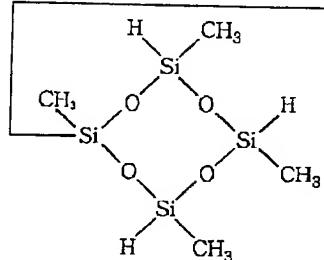
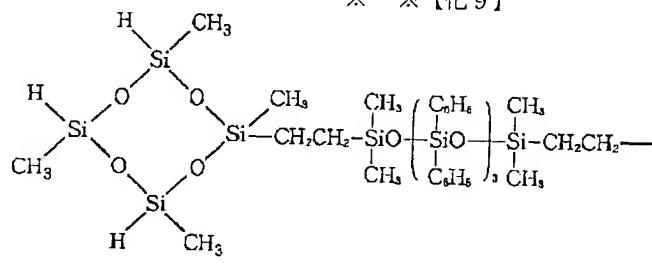


*



【0032】

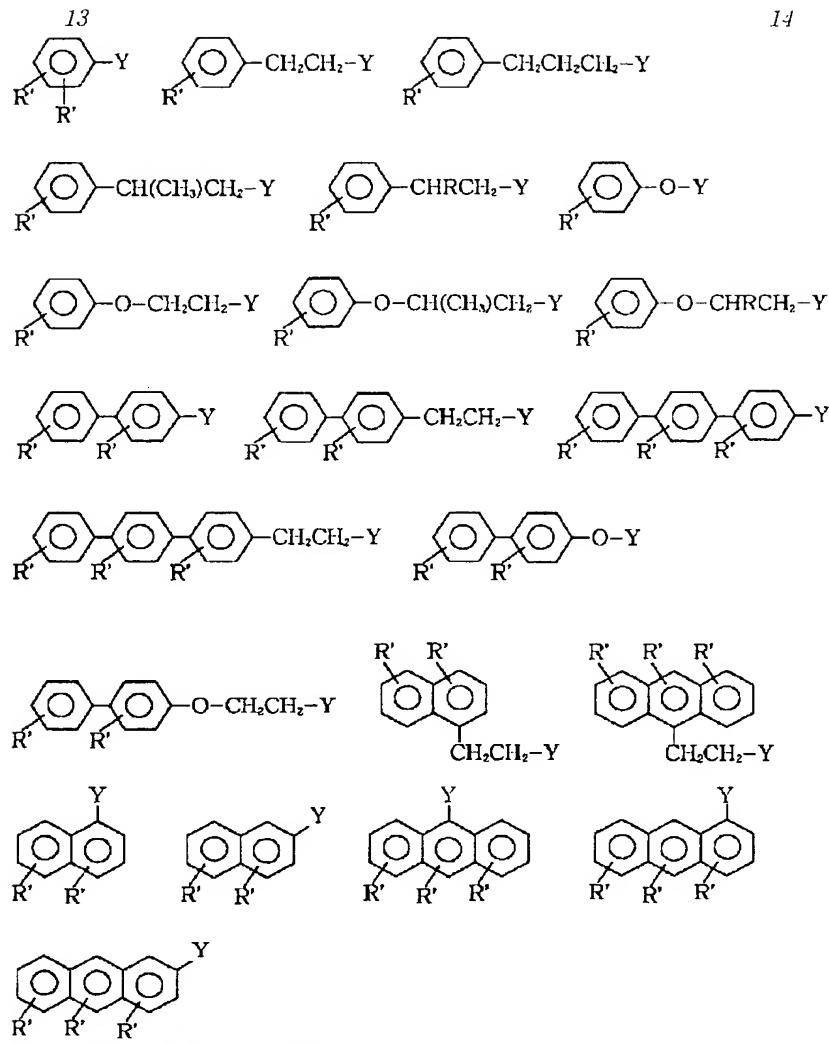
※ ※ 【化9】



【0033】

【化10】

12

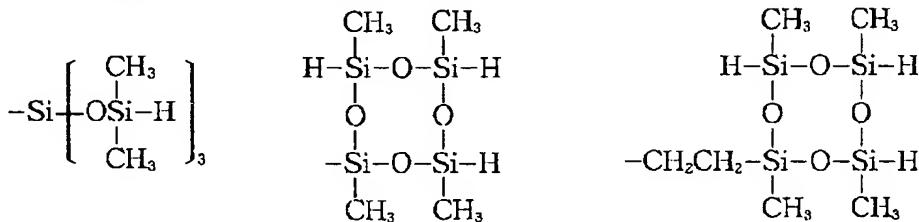


(但し、Rは前記したR¹と同様の置換又は非置換の一価炭化水素基、R'は水素原子又は前記R¹と同様の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、Yは下記式で示す。)

*されるものから選ばれる一価の基である。)

30 【0034】

【化11】



【0035】一方、一分子中に少なくとも1個の珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ上記式(4)又は(5)で示される基を有する化合物において、R⁴～R¹²、R¹³～R¹⁴並びにその他の分子中に含まれる珪素原子に結合した置換又は非置換の一価炭化水素基としては、前記した第一成分におけるR¹で説明したものと同様の炭素数1～10のものが挙げられ、またR⁴～R¹²におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基等の炭素数1～10、好みしくは1～6ものが、またハロゲン原子としては、フッ素、塩素、ヨウ素などが挙げられる。

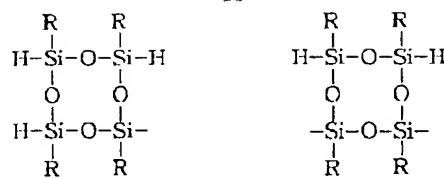
【0036】なお、この化合物としては、分子量400

～1000、000、特に400～500000のものが好ましく、また一分子中の珪素原子に結合した水素原子(SiH基)はより好ましくは2個以上、更に好みしくは3個以上であり、一分子中の珪素原子の数は3～100、特に5～50であることが好ましい。更に、この化合物において、このようなSiII基を含む基として下記の基を有していることが好ましい。

【0037】

【化12】

15



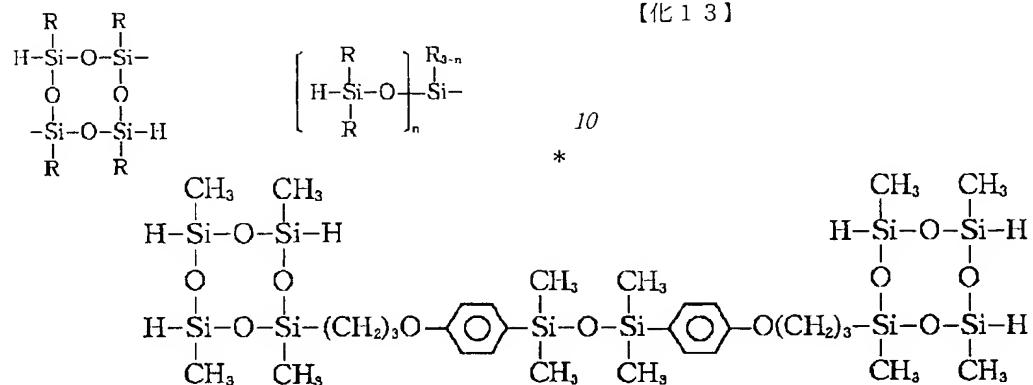
16

* (但し、Rは水素原子又は炭素数1~8の置換もしくは非置換の二価炭化水素基を示す。nは1~3である。)

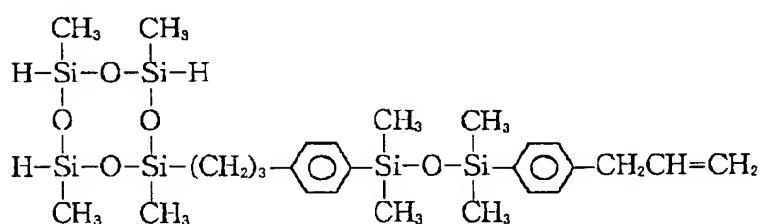
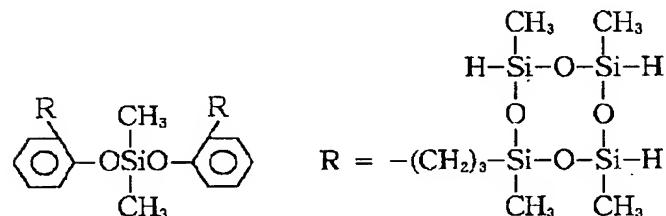
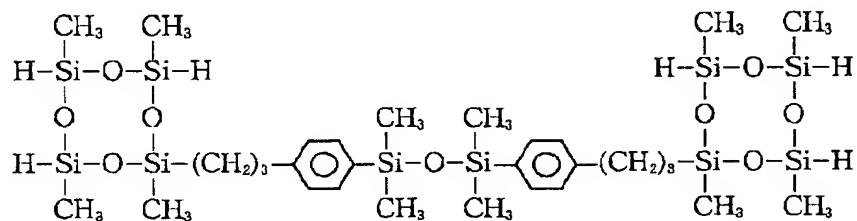
【0038】このような化合物として具体的には、下記のようなオルガノハイドロジエンポリシロキサン化合物を例示することができる。

【0039】

【化13】

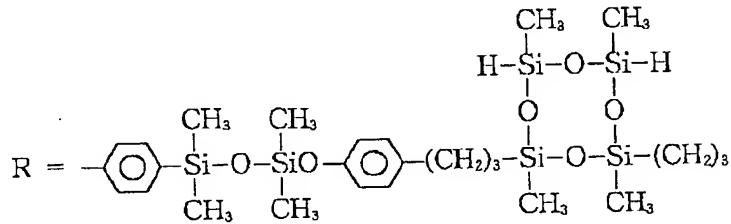
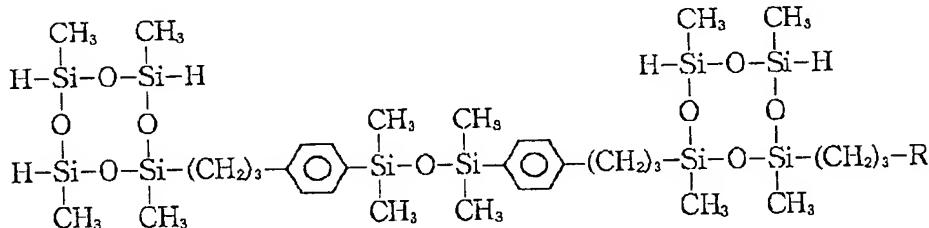
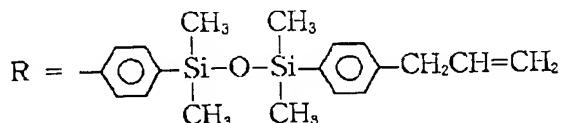
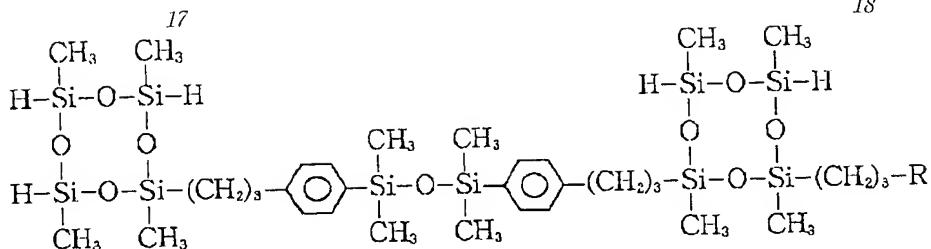


* 10



【0040】

【化14】



【0041】本発明において、第三成分の配合量は、第一成分のジオルガノポリシロキサン100部に対して0.01～30部、特に0.1～20部の範囲が好ましい。0.01部より少ないと実用に耐え得るだけの接着効果が劣り、30部より多いと硬化物の物理的特性が損なわれる場合がある。

【0042】この場合、組成物全体に含まれる脂肪族不飽和基1個に対して第二成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサン及び第三成分中の珪素原子に結合した水素原子が0.4～1.0個、特に0.8～5個となる範囲が好適である。添加量が上記値に満たないと硬化が不十分であったり、また硬化しても硬化物の物理特性に劣る場合があり、上記値を超えると硬化が不十分であったり、また硬化しても硬化物の物理特性が経時で変動する場合がある。

【0043】更に、第四必須成分の白金又は白金系化合物は、第一成分と第二、三成分との付加硬化反応（ハイドロサイレーション）を促進させるための触媒として使用されるものである。白金又は白金系化合物としては、公知のものが使用でき、具体的には白金元素単体、白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシリコン、アセチレンアルコール類等との錯体等が例示される。

【0044】なお、白金又は白金系化合物の添加量は、触媒量で、希望する硬化速度に応じて適宜増減することができるが、通常は白金金属量で1～2,000 ppm、特に1～200 ppmの範囲とすることが好ましい。

【0045】また、本発明組成物に強度を付与することが必要な場合には、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末状シリカを添加することが有効である。上記微粉末状シリカとして具体的には、親水性のシリカとしてAerosil 130、200、300（日本アエロジル社製、デグッサ（Degussa）社製）、Cabosil MS-5、MS-7（キャボット（Cabot）社製）、Rheorosil QS-102、103（徳山曹達社製）、Nipsil LP（日本シリカ社製）等、疎水性シリカとしてAerosil R-812、R-812S、R-972、R-974（デグッサ（Degussa）社製）、Rheorosil MT-10（徳山曹達社製）、Nipsil SSシリーズ（日本シリカ社製）等が例示される。

【0046】これら微粉末シリカの添加量は、硬化物の特性を向上させる目的で第一成分のジオルガノポリシリカサン100部当たり0.5~200部、特に5~50部とすることが好適である。

50 【0047】本発明組成物においては、実用に供するた

めに硬化時間の調整を行う必要がある場合には、制御剤としてビニルシクロテトラシロキサン等のビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレート、アセチレンアルコール類又はそのシラン、シロキサン変性物、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール又はこれらの混合物などを添加しても差し支えない。なお、これら制御剤の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができます。

【0048】更に、本発明では、その他の成分として石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム等の準補強性の充填剤、コバルトブルー等の無機顔料、有機染料などの着色剤、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガン、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の耐熱性、難燃性向上剤などの添加も可能であり、これらの添加量は本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができます。

【0049】本発明のシリコーン接着剤組成物は、有機樹脂成形体との複合体を得る場合に好適に用いることができ、この場合、有機樹脂としてはABS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂などを挙げることができます。

【0050】本発明のシリコーン接着剤組成物は、加熱することで付加反応して容易に硬化し得るもので、この場合硬化条件は特に制限されないが、通常60～180℃で1秒～360分間とすることが好適である。

【0051】

【発明の効果】本発明のシリコーン接着剤組成物は、短時間の硬化条件で速やかに硬化してABS樹脂、ポリスチレン樹脂等の汎用樹脂或いは各種エンジニアリングプラスチックス等の有機樹脂と十分に接着し得る上、成形金型等のシリコーンゴム成形枠から十分な実用性を持つて剥離し得る硬化物を与える。それ故、この付加硬化型のシリコーン接着剤組成物は、プライマーを使用することなく簡単な操作で経済的に有利に、しかも有機樹脂の本来の特性を維持して有機樹脂と満足に接着し得るもので、近年の需要に十分対応できるものである。

【0052】

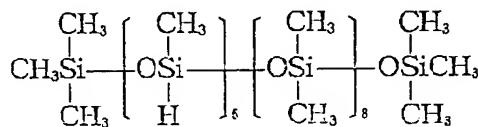
【実施例】以下、参考例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限

されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。

【0053】【参考例】両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃における粘度が10000cpのジメチルポリシロキサン100部、比表面積が300cm²/gの煙霧質シリカ40部、ヘキサメチルジシラザン8部、水1部をニーダーに仕込み、常温で1時間攪拌混合した後、150℃に昇温して2時間保温、混合した。その後、混合物を常温まで冷却し、両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25℃における粘度が10000cpのジメチルポリシロキサンを更に20部、下記式で示される常温における粘度が約10cpのハイドロジェンメチルポリシロキサン3部、珪素原子に直結したビニル基[-Si(CH₃)₂(CH=CH₂)O-単位として]を5モル%含有する常温での粘度が1000cpのビニルメチルポリシロキサン4部、常温における硬化までの時間を延長させるためアセチレンアルコール0.1部、白金のビニルシロキサン錯体を白金原子として50ppm添加し、これらを均一になるまで良く混合し、液状付加硬化型シリコーンゴム組成物を得た。

【0054】

【化15】



【0055】得られたシリコーン組成物を120℃に保たれたプレス型中で10分間加熱して硬化させ、シートを作成した。JIS K6301に準じて測定された機械特性は以下の通りであった。

硬さ (JIS A) : 40

伸び : 500%

引っ張り強さ : 100kgf/cm²

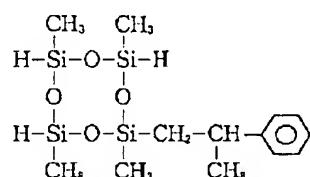
引き裂き強さ : 35kgf/cm

【0056】【実施例1～12、比較例】前記参考例で得られた液状付加硬化型シリコーンゴム組成物100部に下記構造式の化合物をそれぞれ表1に示す量添加し、シリコーン接着剤組成物を調製した。

【0057】

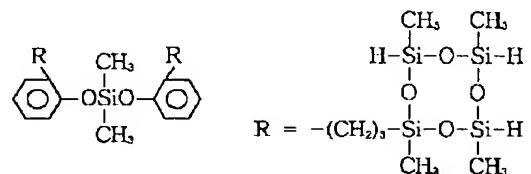
【化16】

21

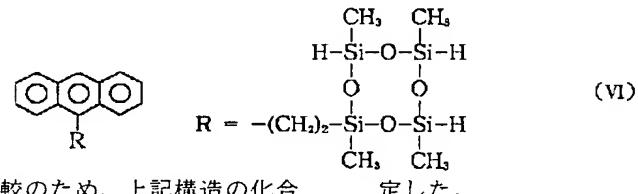
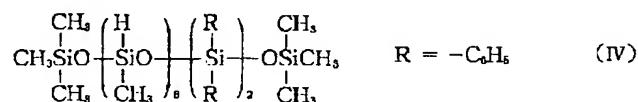


22

(I)



(II)



定した。

【0058】【比較例1】比較のため、上記構造の化合物(I)～(VI)を添加していない液状付加硬化型シリコーンゴム組成物をシリコーン接着剤組成物として利用した。

【0059】得られたシリコーン接着剤組成物の接着性、離型性を下記方法で評価した。

接着性の評価-N o. 1：熱可塑性樹脂用射出成形機にABS樹脂を投入して230℃で可塑化した後、多数個取りシート型金型キャビティに射出し（射出条件は、射出時間6秒、冷却時間20秒、射出圧力100kg/cm²、型締圧力35ton、キャビティ温度80℃）、厚み2mm、幅25mm、長さ100mmのABS樹脂シートを数枚得た。

【0060】作成したABS樹脂シート、同寸のクロムメッキ金属、ニッケルメッキ金属及びアルミ合金（被着体）をそれぞれ引っ張りせん断接着試験片作成治具に固

30 【0061】上記実施例、比較例で得られたシリコーン組成物を前記治具に適量流し込み、100℃の恒温槽にて8分加熱して硬化させ、図1に示すように2枚の被着体1、1が長さ12.5mmの接着部分2でシリコーン組成物を介して接着してなり、被着体1の片末端に試験片と同質、同一厚みで長さが38mmの支持体3が積層してなる試験片4を得た。得られた図1の試験片を用いて接着性を調べた。結果を表1に示す。

【0062】表1の結果より、本発明のシリコーン接着性組成物（実施例）は、ABS樹脂との接着性に優れ、かつクロムメッキ金属、ニッケルメッキ金属、アルミ合金といった成形金型の成形枠として用いられる金属とは接着せず、良好な剥離性を有することがわかった。

【0063】

【表1】

		実施例												比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
添加成分部	化合物(I)	0.5	1											
	化合物(II)			0.5	1									
	化合物(III)					0.5	1							
	化合物(IV)							0.5	1					
	化合物(V)									0.5	1			
	化合物(VI)											0.5	1	
被着体	クロムメッキ金属	剥離	剥離											
	ニッケルメッキ金属	剥離	剥離											
	アルミ合金	剥離	剥離											
	ABS樹脂	接着	接着											

【0064】接着性の評価-N o. 2: 下記方法により、上記実施例1～4のシリコーン接着剤組成物の接着性を評価した。

【0065】図2に示す2基の射出装置を備えた2色射出成形装置を使用し、射出成形を行った。この成形装置は、射出装置のノズル部5及び6が金型に連結し、ノズル部5は金型パーティングラインから、ノズル部6は金型右側面中央部からそれぞれ射出する。また、金型は、左側金型片7と右側金型片8とからなり、それぞれの相対向する面の2箇所には成形凹部が形成されており、該各成形凹部によりキャビティ部9及び10が形成されている。

【0066】まず、図3に示すようにABS樹脂をノズル部5から該射出成形装置に投入して240℃にて溶融すると、ABS樹脂がノズル部5からキャビティ部9に射出され、樹脂シート成形体11が形成される。その条件は、射出時間6秒、冷却時間3.5秒、キャビティ部9及び左側金型片7の温度は60℃であった。

【0067】次に、右側の金型片8を外して型開きを行うと共に左側の金型片7の凹部に樹脂シート成形体11を保持したまま金型片7を180°回転させ、右側の金型片8を合わせて再び型締めし、シリコーンゴムシート成形体形成用のキャビティ部を樹脂シート成形体11に形成された面と金型片8の成形凹部面とで形成せしめた(図4参照)。

【0068】更に、図5に示すようにこの状態で樹脂シート成形体11に形成された面に射出装置のノズル部6からシリコーン接着剤組成物を射出し、ゴムシート成形体12を形成させた。その条件は射出時間6秒、硬化時間100秒、左側金型片7の温度は60℃、右側金型片8の温度は80℃であった。

【0069】以上の製造工程によって図6に示すよう

20 A B S樹脂シート11とシリコーンゴムシート12からなる複合体(幅2.5mm、長さ15cm、厚み2mm—樹脂とシリコーンゴムは同寸)を得た。

【0070】上記の結果より、実施例1～4のシリコーン接着剤組成物のA B S樹脂との複合体は、いずれも強固に接着したものであり、寸法精度、生産性も良好であった。

【0071】また、A B S樹脂の代わりにクロムメッキされた炭素鋼製金型を使用し、上記と同様にして接着性を評価したところ、シリコーンゴムシートは、すべて容易に剥離し、このことから本発明のシリコーン接着剤組成物は成形金型の成形枠からの剥離性に優れていることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の接着性の評価-N o. 1で使用した試験片の説明図で、Aは正面図、Bは平面図である。

【図2】実施例の接着性の評価-N o. 2で使用した射出成形装置の概略図である。

【図3】図2の射出成形装置による射出成形工程を示す概略断面図で、A B S樹脂の射出時の状態を示す。

40 【図4】図2の射出成形装置による射出成形工程を示す概略断面図で、左側金型片の反転した状態を示す。

【図5】図2の射出成形装置による射出成形工程を示す概略断面図で、シリコーン接着剤組成物射出時の状態を示す。

【図6】実施例の接着性の評価-N o. 2で使用した複合体の概略図である。

【符号の説明】

- 1 被着体
- 2 接着部分
- 3 支持体
- 4 試験片

5 ノズル
6 ノズル
7 左側金型片
8 右側金型片

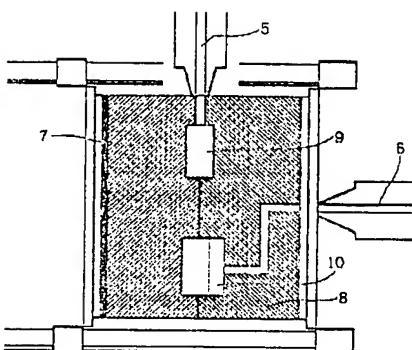
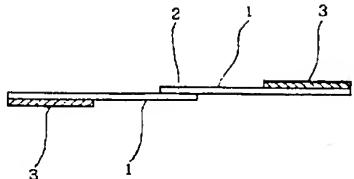
9 キャビティ
10 キャビティ
11 樹脂シート成形体
12 ゴムシート成形体

【図1】

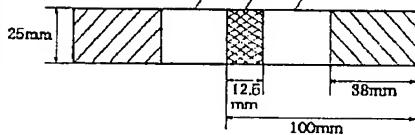
【図2】

【図3】

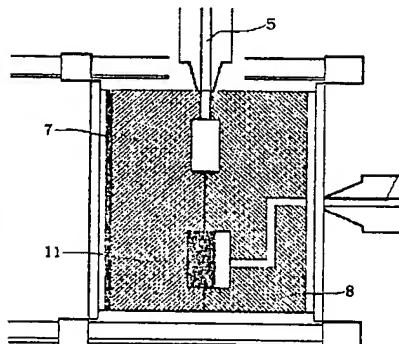
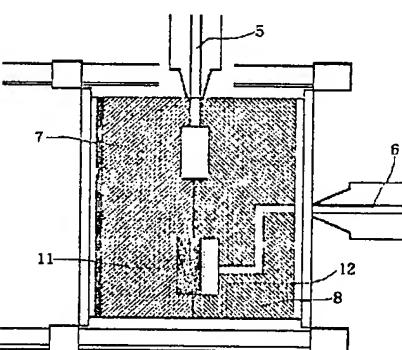
(A)



(B)

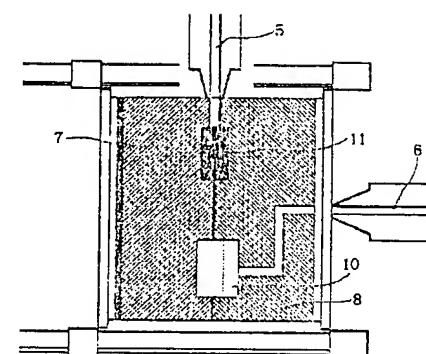


【図4】



【図5】

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 俊明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 原 寛保

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 宮尾 武史

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内